

25.09.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年    8 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 5 2 6 5 9  
Application Number:

[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 5 2 6 5 9 ]

出    願    人            花 王 株 式 会 社  
Applicant(s):

REC'D 17 OCT 2003

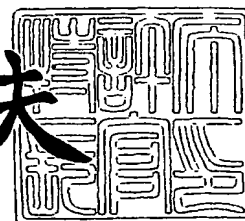
WIPO            PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年    9 月    2 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 102K0169

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D21H 17/00

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 明和 善平

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 久保田 和男

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 長谷部 佳宏

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100063897

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 古谷 馨

    【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

    【識別番号】 100076680

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 紙質向上剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶液（7 質量％）粘度が 2 0 mPa・s（5 0℃）以上であり、窒素含量が 1. 0 質量％以下である合成系カチオン性ポリマーと、ビニルモノマー由来の構成単位を有するガラス転移点（T<sub>g</sub>）が 9 0℃以下であるポリマー粒子とを含有するポリマーエマルションからなる内添用紙質向上剤。

【請求項 2】 カチオン性ポリマーの比率が、ビニルモノマー 1 0 0 質量部に対し、5 ～ 2 0 0 質量部である、請求項 1 記載の内添用紙質向上剤。

【請求項 3】 ビニルモノマーが脂肪酸ビニルエステルである、請求項 1 又は 2 記載の内添用紙質向上剤。

【請求項 4】 合成系カチオン性ポリマーが、カチオン基を有する（メタ）アクリル酸系、スチレン系、ビニルピリジン系、ビニルイミダゾリン系、及びジアリルアミン系重合単位からなる群から選ばれる 1 種以上のカチオン性重合単位を有するポリマーである請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項記載の内添用紙質向上剤。

【請求項 5】 水溶液（7 質量％）粘度が 2 0 mPa・s（5 0℃）以上であり、窒素含量が 1. 0 質量％以下であるカチオン性ポリマーの存在下で、ビニルモノマーを重合する請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項記載の内添用紙質向上剤の製造方法。

【請求項 6】 パルプシートの表面及び／又は内部に、請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項記載の内添用紙質向上剤を存在させたパルプシート。

【請求項 7】 パルプ 1 0 0 質量部に対して、内添用紙質向上剤が固形分換算で、0. 0 5 ～ 2 0 質量部である請求項 6 記載のパルプシート。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項記載の内添用紙質向上剤とパルプを接触させるパルプシートの紙質向上方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の実施の形態】

本発明は、パルプシートの紙質向上に有用な内添用の剤に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、環境への負担軽減や輸送コスト削減等の目的による紙の軽量化、抄造速度の高速化、脱墨パルプの増配合等により、紙の厚みが低下している。嵩高い紙が望まれる一方で、紙の剛度は厚みの3乗に比例するため、紙厚の低下は剛度の低下を引き起こす。

## 【0003】

紙の剛度は、高級感、抄造時や印刷時等の操業性、箱などの耐久性等に大きく影響を与え、剛度の低下は低級感を与える、操業時の紙詰まり、箱などの膨れを引き起こす。

## 【0004】

剛度を向上させる技術として、(1) 単位パルプ量(坪量)を多くする、(2) 紙力剤を用いる、等の方法が挙げられるが、(1)では必要なパルプ量が増加することや紙が重くなること、(2)は紙力(紙の破れにくさ)は向上しても、剛度はある程度向上するが、満足するレベルには到達しない、等の問題がある。

## 【0005】

特開平8-170296号公報には、紙の内添剤としてメルカプト基を有するカチオン性のポリビニルアルコールを分散剤としたビニルモノマーあるいはジェン系モノマーの重合体微粒子からなる紙用の内添剤が開示されており、特開平11-302992号公報では、デンプンを糊化することなくデンプン粒子の形態を保持しつつ、(メタ)アクリルアミドを含むモノマーをグラフト共重合して得られるグラフト化デンプンを主成分とする製紙用添加剤が開示されているが、これらは、剛度に関しては或る程度の改善はされるものの、未だ不十分であった。

## 【0006】

また、紙の嵩を向上させる技術として、特許第2971447号公報には多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物が、特許第3283248号公報には離水度が4%以上でかつ嵩、白色度、不透明度の2つ以上を向上する紙質向上剤が開示されているが、剛度の向上も望まれている。

## 【0007】

本発明の課題は、パルプシートの剛度、嵩などを向上させる内添用紙質向上剤を提供することである。特に、剛度向上剤として有用な内添用紙質向上剤を提供することである。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、水溶液（7質量％）粘度が20 mPa・s（50℃）以上であり、窒素含量が1.0質量％以下である合成系カチオン性ポリマーと、ビニルモノマー由来の構成単位を有するガラス転移点（T<sub>g</sub>）が90℃以下であるポリマー粒子とを含有するポリマーエマルションからなる内添用紙質向上剤に関する。

#### 【0009】

また、本発明は、水溶液（7質量％）粘度が20 mPa・s（50℃）以上であり、窒素含量が1.0質量％以下であるカチオン性ポリマーの存在下で、ビニルモノマーを重合する上記本発明の内添用紙質向上剤の製造方法に関する。

#### 【0010】

また、本発明は、パルプシートの表面及び／又は内部に、上記本発明の内添用紙質向上剤を存在させたパルプシートに関する。

#### 【0011】

また、本発明は、上記本発明の内添用紙質向上剤とパルプを接触させるパルプシートの紙質向上方法に関する。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

##### （合成系カチオン性ポリマー）

本発明において使用される合成系カチオン性ポリマーは、窒素含量（N％：ケルダール法にて分析）が0.05質量％以上が好ましく、0.07質量％以上が更に好ましく、0.1質量％以上が特に好ましく、また、1.0質量％以下が好ましく、0.9質量％以下が更に好ましく、0.7質量％以下が特に好ましい。この範囲の窒素含量になるように、ポリマーにカチオン基が存在するものが好ましい。カチオン基の導入は、カチオン性モノマーを重合してもよく、ポリマーにカチオン基を、反応等により導入してもよい。この範囲の窒素含量において本発

明の剛度や嵩等の紙質向上効果が充分に得られる。

【0013】

カチオン基としては、アンモニウム基又はアミノ基が、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、乳酸等により中和されたものであってもよい。

【0014】

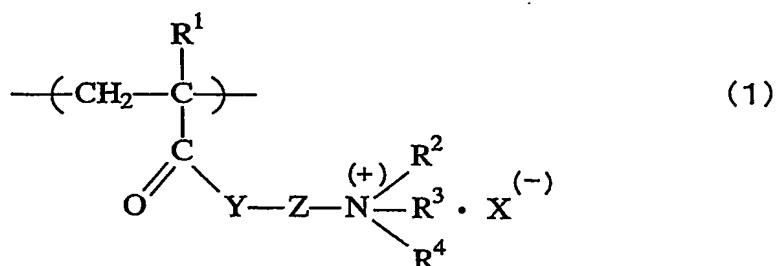
本発明に用いられる合成系カチオン化ポリマーの分子量を、水溶液粘度に置き換えて表した場合、後述する測定方法（B型粘度計、60rpm、50℃）において、7質量%水溶液粘度が、20mPa・s以上が好ましく、40mPa・s以上が好ましく、65mPa・s以上が更に好ましく、上限は、10,000mPa・s以下が好ましく、8,000mPa・s以下が更に好ましく、5,000mPa・s以下が特に好ましい。この範囲内では、カチオン性ポリマーの取り扱い性がよく、エマルションを高固形分化でき、さらにパルプシートの剛度や嵩等の紙質向上を達成する点で好ましい。

【0015】

合成系カチオン性ポリマーとしては、重合性の不飽和基（例えば、ビニル基、ビニレン基、ビニリデン基、アリル基等）を有するモノマー由来のカチオン性の重合単位、好ましくは一般式（1）～（5）で表わされる（メタ）アクリル酸系、スチレン系、ビニルピリジン系、ビニルイミダゾリン系、ジアリルアミン系重合単位を有するカチオン性ポリマーが挙げられる。

【0016】

【化1】



【0017】

(式中、

$R^1$ : 水素原子又はメチル基

$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ : 同じか又は異なっており、水素原子、炭素数 1～22 のアルキル基又は置換アルキル基

$Y$ :  $-O-$ 又は $-NH-$

$Z$ : 炭素数 1～12 のアルキレン基又はヒドロキシアルキレン基

$X^-$ : アニオンを示す。)

### 【0018】

$Z$ としては、炭素数 2～6、更に 1～3 のアルキレン基又はヒドロキシアルキレン基が好ましく、ヒドロキシプロピレン基が特に好ましい。

### 【0019】

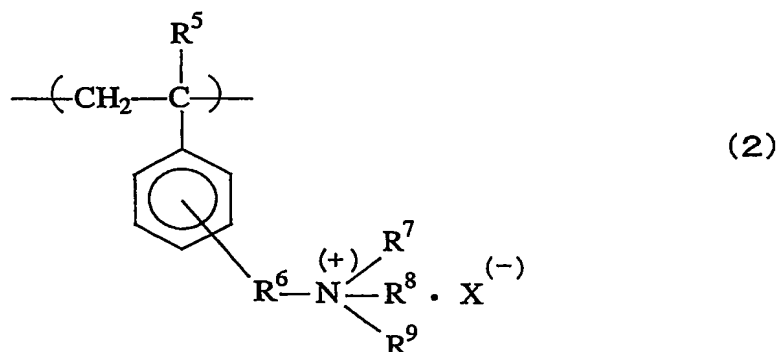
$R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、好ましくは炭素数 1～12、更に好ましくは炭素数 1～3 のアルキル基であり、メチル基、エチル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -プロピル基等が挙げられる。

### 【0020】

$X^-$ の具体例としては、塩素、ヨウ素、臭素等のハロゲンイオン、硫酸、スルホン酸、メチル硫酸、リン酸、硝酸等の有機アニオン等が挙げられる。

### 【0021】

【化 2】



### 【0022】

(式中、



R<sup>5</sup>: 水素原子又はメチル基

R<sup>6</sup>: 炭素数 1～3 のアルキレン基

R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>: 同じか又は異なっており、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1～22 のアルキル基

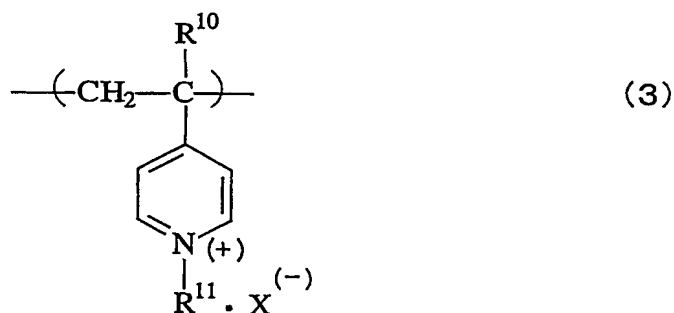
X<sup>-</sup>: 前記と同じ意味を示す。)

### 【0023】

R<sup>6</sup>は、好ましくはメチレン基である。また、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は、好ましくは炭素数 1～12、更に好ましくは炭素数 1～3 のアルキル基であり、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基等が挙げられる。置換基としては、水酸基、ハロゲン原子が含まれる。X<sup>-</sup>の具体例としては、前述のものが挙げられる。スチレン系重合単位は、パラ位に置換基を有するものが好ましい。

### 【0024】

#### 【化3】



### 【0025】

(式中、

R<sup>10</sup>: 水素原子又はメチル基

R<sup>11</sup>: 水素原子又は炭素数 1～22 のアルキル基

X<sup>-</sup>: 前記と同じ意味を示す。)

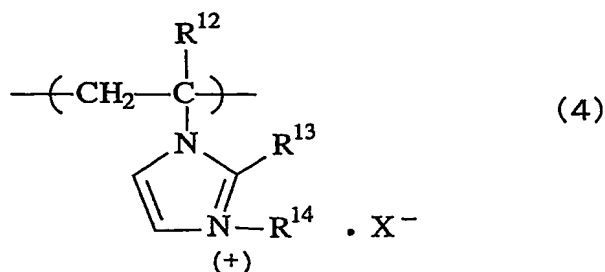
### 【0026】

R<sup>11</sup>としては、好ましくは炭素数 1～12、更に好ましくは炭素数 1～3 のアルキル基であり、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基等が挙

げられ、特に好ましくはメチル基である。X<sup>-</sup>の具体例としては、前述のものが挙げられる。

【0027】

【化4】



【0028】

(式中、

R<sup>12</sup>: 水素原子又はメチル基

R<sup>13</sup>: 水素原子又は炭素数1～3のアルキル基

R<sup>14</sup>: 水素原子又は炭素数1～22のアルキル基

X<sup>-</sup>: 前記と同じ意味を示す。)

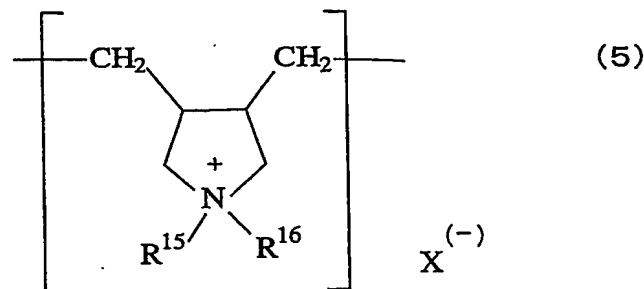
【0029】

R<sup>13</sup>としては、水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子が更に好ましい。

R<sup>14</sup>としては、好ましくは炭素数1～12、更に好ましくは炭素数1～3のアルキル基であり、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基等が挙げられ、特に好ましくはメチル基である。X<sup>-</sup>の具体例としては、前述のものが挙げられる。

【0030】

## 【化5】



## 【0031】

(式中、

R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>：同じか又は異なって、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。

X<sup>-</sup>：前記と同じ意味を示す。)

## 【0032】

R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>としては、好ましくは、同一又は異なって、水素原子、メチル基、エチル基、i-プロピル基、n-プロピル基等が挙げられる。X<sup>-</sup>の具体例としては、前述のものが挙げられる。

## 【0033】

本発明の合成系カチオン性ポリマーは、非イオン性の重合単位を含む共重合体であることが好ましい。非イオン性の重合単位は、親水性の非イオン性重合単位であることが更に好ましい。ここで、重合単位が親水性とは、有機概念図—基礎と応用—（甲田善生著、三共出版株式会社、昭和59年5月10日発行）において、重合単位が得られる基となるモノマーの無機性（I）と有機性（O）の比率 [I/O] が、0.60以上であることを意味し、好ましくは1.00以上、更に好ましくは1.30以上である。

## 【0034】

非イオン性の重合単位は、非イオン性のモノマーと共重合することにより得ることができる。このような非イオン性のモノマーとして、ビニルアルコール；N-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アク

リレート、N-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド等のヒドロキシアルキル（炭素数1～8）基を有する（メタ）アクリル酸エステル又は（メタ）アクリルアミド；ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（エチレングリコールの重合度1～30）等の多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリルアミド；N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-t-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-イソブチル（メタ）アクリルアミド等のアルキル（炭素数1～8）（メタ）アクリルアミド；N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド等のジアルキル（総炭素数2～8）（メタ）アクリルアミド；ジアセトン（メタ）アクリルアミド；N-ビニルピロリドン等のN-ビニル環状アミド；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート等のアルキル（炭素数1～8）基を有する（メタ）アクリル酸エステル；N-（メタ）アクロイルモルホリン等の環状アミド基を有する（メタ）アクリルアミド等が例示される。

#### 【0035】

合成系カチオン性ポリマーが、前述の窒素含量となるように、非イオン性の重合単位を有していることが好ましい。

#### 【0036】

本発明において合成系カチオン性ポリマーは、それぞれ公知の下記の合成法1又は2により合成することができる。

#### 【0037】

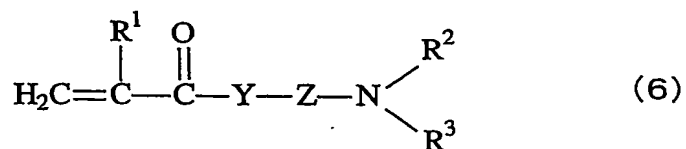
合成法1. 下記一般式（6）、（7）、（8）、（9）、（10）で表わされるモノマーを重合した後、その反応物を、酸で中和する又は4級化剤で4級化する方法。

#### 【0038】

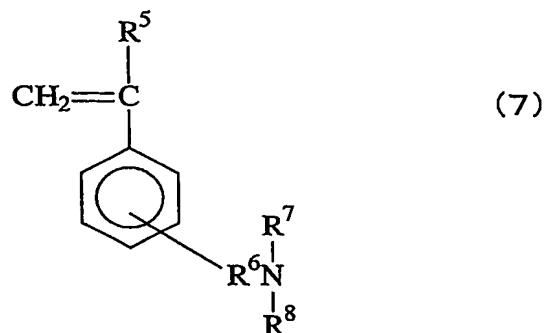
合成法2. 下記一般式（6）、（7）、（8）、（9）、（10）で表わされるモノマーを、酸で中和する又は4級化剤で4級化させた後、重合する方法。

#### 【0039】

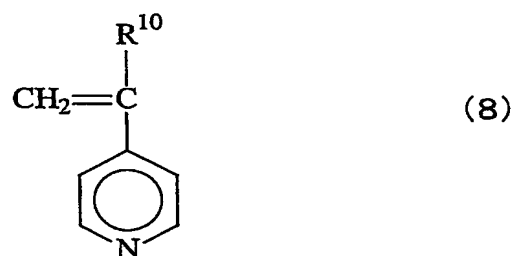
【化 6】



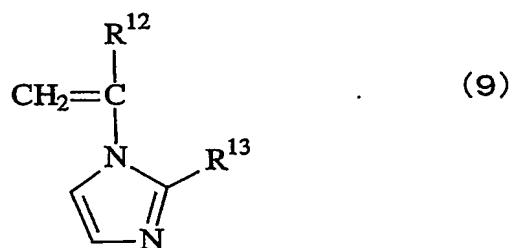
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Z}$ : 前述と同じ意味を示す。)



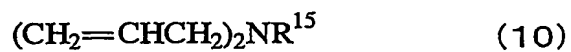
(式中、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ は前記の意味を示す。)



(式中、 $\text{R}^{10}$ は前記の意味を示す。)



(式中、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ は前記の意味を示す。)



(式中、 $\text{R}^{15}$ は前記の意味を示す。)

【0040】

合成法1、合成法2において、モノマーの重合は、公知のラジカル重合法、例えば溶液重合法により製造できる。

#### 【0041】

重合開始剤としては、例えば過酸化ナトリウム等の過酸化物、2、2' アゾビス(2-アミジノプロパン) ハイドロクロライド等のアゾ化合物が挙げられる。溶媒としては、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類が好ましい。

#### 【0042】

反応温度、反応時間は、モノマーにより適宜決められるが、3～15時間、50～100℃で反応を行うことが好ましい。

#### 【0043】

分子量の制御は重合温度、重合開始剤の種類及び量、モノマー濃度等の重合条件を適宜選択することにより行うことができる。本発明で用いられる合成系カチオン性ポリマーは、前述の窒素含量となるように、前述の非イオン性モノマーを共重合させることが好ましい。

#### 【0044】

酸中和物を得るための好ましい酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、スルファミン酸、トルエンスルホン酸、乳酸、ピロリドン-2-カルボン酸、コハク酸などが挙げられ、上記4級アンモニウム塩を得るための好ましい4級化剤としては、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジ-n-プロピル等の一般的なアルキル化剤が挙げられる。

#### 【0045】

本発明において、重合安定性や機械的安定性の向上を図る目的で、カチオン性ポリマーに非イオン性ポリマーを併用し用いても良い。非イオン性ポリマーとしては、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、可溶性澱粉等の半合成水溶性高分子；前述の非イオン性モノマーを重合して得られる、例えばポリビニルアルコール等の合成水溶性高分子が好ましい。非イオン性ポリマーの使用量は

、全ビニルモノマー 100 質量部に対して、0～100 質量部用いることが好ましく、0～50 質量部用いることがさらに好ましい。

#### 【0046】

(ポリマー粒子)

本発明で用いられるポリマー粒子は、 $T_g$  が  $90^{\circ}\text{C}$  以下が好ましく、 $80^{\circ}\text{C}$  以下が更に好ましい。ポリマーの  $T_g$  が  $90^{\circ}\text{C}$  以下であると、紙の製造工程において、紙に含有された内添用紙質向上剤が効率的に溶解し、剛度や嵩等の紙質向上性能が良好となる。下限は特に制限はないが、 $-10^{\circ}\text{C}$  以上が好ましい。

#### 【0047】

共重合体の  $T_g$  は、「高分子の力学的性質」(化学同人出版 1969) の「2.4 共重合体のガラス転移の式」に基づいて、算出することが出来る。 $T_g$  は、「POLYMER HANDBOOK Fourth Edition 1999 by John Wiley & Sons, Inc.」記載の数値を用いた。

$$1/T_g = \sum W_n / T_{g_n}$$

( $T_g$  : 共重合体のガラス転移点

$T_{g_n}$  : 単独重合体のガラス転移点

$W_n$  : 質量分率)。

#### 【0048】

本発明で用いられるポリマー粒子は、ビニルモノマー由来の構成単位を有するものが好ましい。ポリマー粒子中のビニルモノマーの含有量は 50～100 モル % が好ましく、80～100 モル % が更に好ましい。ビニルモノマーとしては、ビニル化合物、ビニレン化合物、ビニリデン化合物、環状オレフィンが含まれ、下記に記載するものが好ましく挙げられる。

#### 【0049】

(1) (メタ) アクリル酸メチル ((メタ) アクリルとは、アクリル、メタクリル又はその混合物を示す。以下同じ。)、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸  $t$ -ブチル等の好ましくは炭素数 1～12、更に好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエス

テル；

(2) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル及びピバリン酸ビニル等の炭素数1～18、好ましくは炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖の脂肪酸とビニルアルコールとのエステルからなる脂肪酸ビニルエステル；

(3) (メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、2-(メタ) アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ) アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、等の重合性不飽和基を有するアニオン性モノマー又はその塩が挙げられる。マレイン酸、フマル酸、イタコン酸のようなポリカルボン酸は、酸無水物、部分エステル、並びに部分アミド又はそれらの混合物を含む。「塩」としては、例えば、アルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等）、アルカリ土類金属塩（カルシウム塩、マグネシウム塩、バリウム塩等）、アンモニウム塩（第四級アンモニウム塩、第四級アルキルアンモニウム塩等）等が挙げられる。中でもナトリウム塩が最も安価であり好ましい。

#### 【0050】

(4) (メタ) アクリルアミド、N-メチル(メタ) アクリルアミド、N-エチル(メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル(メタ) アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ) アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド等の重合性不飽和基を有するノニオン性親水性基含有モノマーが挙げられる。

#### 【0051】

(5) N, N-ジメチルアミノエチル(メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ) アクリルアミド、等の重合性不飽和基を有するアミノ基含有モノマー又はその酸中和物もしくはその四級化物等を具体的に挙げることができる。酸中和物を



得るための好ましい酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、乳酸等が挙げられ、四級化剤としては、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジ- $n$ -プロピル等の一般的なアルキル化剤が挙げられる。

#### 【0052】

(6) スチレン。

#### 【0053】

上記のビニルモノマー中、脂肪酸ビニルエステルを用いるのが、紙の剛度を向上させるのに最も好ましい。本発明に用いられるポリマー粒子は、乳化重合、懸濁重合又は分散重合により得ることが出来る。

#### 【0054】

(ポリマーエマルション)

本発明において、エマルションには、前述のポリマー粒子を、取り扱い易さの点から、固形純分で、好ましくは10～60質量%、更に好ましくは15～55質量%含有する。ポリマー粒子の平均粒子径は、エマルションの安定性、パルプへの吸着性等の点から0.1～50  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.2～30  $\mu\text{m}$ が更に好ましい。

#### 【0055】

更に、前述のカチオン性ポリマーは、ポリマー粒子をパルプに吸着させる点から、エマルション中、好ましくは0.5～30質量%、更に好ましくは2～25質量%含有する。

#### 【0056】

カチオン性ポリマーは、ポリマー粒子100質量部に対して、5～200質量部が好ましく、5～150質量部が更に好ましく、7～120質量部が特に好ましい。ポリマー粒子の質量は、ポリマー粒子を構成する全モノマーの重量とする。

#### 【0057】

本発明のエマルションは、分散媒を好ましくは40～90質量%、更に好まし

くは45～85質量%含有する。分散媒は水であることが好ましいが、低級アルコールを含有していてもよい。低級アルコールとしては、炭素数1～3のメチル、エチル、イソプロピルアルコール等が挙げられる。

#### 【0058】

更に、防腐剤、殺菌剤の他、添加剤として充填剤、顔料等を含有していてもよい。

#### 【0059】

(内添用紙質向上剤の製造)

本発明の内添用紙質向上剤には、前述のビニルモノマー由来の構成単位を有する、T<sub>g</sub>が90℃以下であるポリマー粒子を含有するポリマーエマルション（サスペンション）を用いる。

#### 【0060】

ポリマー粒子の重合方法は、分散又は乳化安定剤として、一般のアニオン性、カチオン性、ノニオン性又は両性の界面活性剤、天然、半合成若しくは合成のアニオン性、ノニオン性、又はカチオン性ポリマー等を用いる、乳化重合法、懸濁重合法、又は分散重合法が好ましい。

#### 【0061】

例えば、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム塩、ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム等の陰イオン界面活性剤；トリメチルスチアリルアンモニウムクロリド及びカルボキシメチルジメチルセチルアンモニウム等の陽イオン性及び両性の界面活性剤；ショ糖モノステアレート、ショ糖ジラウレート等のショ糖脂肪酸エステル、ソルビタンモノステアレート等のソルビタンエステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のソルビタンエステルのポリオキシアルキレン付加物等のノニオン性界面活性剤；デンプン及びその誘導体、エチルセルロース等のセルロースエーテル、セルロースアセテート等のセルロースエステル、セルロース誘導体等の天然及び半合成ポリマー；ポリビニルアルコール及びその誘導体、マレイン化ポリブタジエン等の合成ポリマーが挙げられる。

#### 【0062】

これらの中でも、水溶液（7質量%）粘度が好ましくは $20\text{ mPa}\cdot\text{s}$ （ $50^{\circ}\text{C}$ ）以上であり、窒素含量が好ましくは1.0質量%以下である合成系カチオン性ポリマー存在下で、ビニルモノマーを重合する乳化重合法、懸濁重合法、又は分散重合法が好ましく、特に乳化重合法が好ましい。分散又は乳化安定剤、好ましくは前記合成系カチオン性ポリマーの存在量は、全ビニルモノマー100質量部に対して、5～200質量部が好ましく、5～150質量部が更に好ましく、7～120質量部が特に好ましい。前記合成系カチオン性ポリマーをこの範囲の比率で用いることは、ポリマー粒子をパルプに効果的に吸着させ、パルプシートの剛度や嵩等の紙質を向上させるという点で好ましい。

#### 【0063】

ビニルモノマーは、反応溶媒100質量部に対して、8～57質量部用いることが好ましい。反応溶媒としては、水又は低級アルコールが好ましく挙げられる。

#### 【0064】

重合開始剤としては、溶媒中に均一に溶解する過酸化物、有機又は無機過酸若しくはその塩、アゾビス系化合物の単独或いは還元剤との組合せによるレドックス系のものが用いられ、それらの代表的な例としては、例えば、*t*-ブチルパーオキシド、*t*-アミルパーオキシド、クミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルイソブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、シクロヘキシルハイドロパーオキシド、テトラリンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルパーアセテート、*t*-ブチルパーベンゾエート、ビス（2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート）、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタン、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2,2'-アゾビス〔2-（5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩、2,2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過硫酸塩とトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアニリン等の第3級アミンとの組合せ等が挙げられる。重合開始剤

の使用量は、用いる系により異なるが、ビニルモノマー 100 質量部に対して、0.05～3 質量部用いることが好ましい。

#### 【0065】

反応温度は、好ましくは 30～90℃、反応時間は、好ましくは 30 分～10 時間位である。

#### 【0066】

本発明では、反応終了後のエマルションを、そのまま内添用紙質向上剤として用いることが出来る。

#### 【0067】

合成系カチオン性ポリマー以外の分散又は乳化安定剤を用いた場合、重合後、エマルション中に、合成系カチオン性ポリマーを、好ましくは室温で添加し、混合する。

#### 【0068】

本発明において、重合安定性や機械的安定性、貯蔵安定性等を向上させるため、重合時に pH 調整剤等の添加剤が用いられる。pH 調整剤としてはリン酸、酒石酸等の酸や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液が重合系に添加される。

#### 【0069】

(内添用紙質向上剤及び紙質向上方法)

本発明において前述のエマルションを、パルプと、好ましくは室温で混合し、抄紙することにより、内添用紙質向上剤を、パルプシートの表面及び／又は内部に存在させたパルプシートが得られる。

#### 【0070】

内添用紙質向上剤の使用量としては固形分換算で、パルプ 100 質量部に対し 0.05～20 質量部が好ましく、0.1～10 質量部がさらに好ましい。内添量が 0.05 質量部以上であると、目的とする剛度や嵩等の性能を容易に得ることができ、また 20 質量部以下であると、パルプシート本来の性能を損なうことがなく好ましい。

#### 【0071】

後述する測定法により、剛度の向上率は、紙質向上剤未処理のパルプシートを対照として、パルプ100質量部に対して、内添用紙質向上剤を0.5～1.0質量部を用いた時に、剛度が少なくとも1%向上することが好ましく、2.5%向上することが更に好ましい。

#### 【0072】

本発明の内添用紙質向上剤は、抄紙工程以前の何れかにおいて添加される。その添加場所としては、パルプ原料の稀薄液が金網上を進む間に濾水されて紙層を形成する抄紙工程以前で、パルパーやリファイナー等の離解機や叩解機、マシンチェストやヘッドボックスや白水タンク等のタンク、あるいはこれらの設備と接続された配管中に添加してもよいが、リファイナー、マシンチェスト、ヘッドボックスで添加する等、均一にパルプ原料にブレンドできる場所が望ましい。

#### 【0073】

本発明の内添用紙質向上剤を用いて得られたパルプシートは、新聞用紙、非塗工印刷用紙、微塗工印刷用紙、塗工印刷用紙、情報用紙、段ボール用紙、白板紙に好適に用いられる。

#### 【0074】

##### 【発明の効果】

本発明の内添用紙質向上剤は、合成系カチオン性ポリマーとビニルモノマーを重合して得られるポリマー粒子を含有するエマルジョンである。本発明の内添用紙質向上剤をパルプスラリー中と混合すると、カチオン性のポリマー粒子がスラリー中でも安定に存在し、そのままパルプに吸着することでパルプ繊維間を接着する。カチオン性のポリマー粒子は、パルプとの接着力を適度に調節し、この結果、パルプの嵩や剛度が向上すると考えられる。本発明の内添用紙質向上剤は、剛度向上の目的で用いることが好ましい。

#### 【0075】

##### 【実施例】

以下の製造例、実施例において、%及び部は、特に記載しなければ質量%、質量部を表わす。

#### 【0076】

## &lt;エマルションの製造例&gt;

## ・エマルション I

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹き込み口、攪拌機を備えた 2 L フラスコに、カチオン性ポリビニルアルコール〔PVA C-118、N%=0.3%、7%水溶液粘度 67 mPa・s (50℃、B 型粘度計、ローター No. 1、60 rpm)、(株)クラレ製〕70 g、イオン交換水 570 g を仕込み、90℃に加熱し溶解した。冷却後、エマルゲン 150 (非イオン性界面活性剤、20%水溶液、花王(株)製) 30 g と、4%酒石酸 11.4 g (試薬、和光純薬工業(株)製) を添加 (添加後の全系の pH は 4.0) した後、120 rpm で攪拌し、窒素を吹き込みながら、60℃に昇温し、30 分間保持した。次いで、酢酸ビニル (信越酢酸ビニル(株)製) 20 g、開始剤 (V-50、アゾ系開始剤、和光純薬(株)製) 0.2 g をイオン交換水 10 g に溶解したものを添加し、15 分間保持した。次いで、75℃に昇温した後、酢酸ビニル 380 g、および開始剤 (V-50) 0.8 g をイオン交換水 160 g に溶解したものを、それぞれ別々の滴下ロートから 3 時間かけ滴下、重合を行った。次いで 82℃に昇温し 1 時間熟成した後、冷却し、取り出した。

## 【0077】

固形分濃度 36.3%、平均粒子径 5.68  $\mu$ m のカチオン性エマルション I を得た。

## ・エマルション II

エマルション I の製造法に準じ、酢酸ビニルを、酢酸ビニル/メタクリル酸/ジメチルアクリルアミド=94.9/2.32/2.78 (質量比) に変え、カチオン性ポリビニルアルコールを除き製造した (なお、イオン交換水の量は適宜変更した)。エマルション II は、固形分濃度 17.7%、平均粒子径 1.85  $\mu$ m であった。

## ・エマルション III

エマルション I の製造法に準じ、カチオン性ポリビニルアルコールを、末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコール (PVA M-115、N%=0%、重合度 1500 (株)クラレ製) に変え、酢酸ビニルを、スチレン/メタクリ

ル酸ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド＝95/5（質量比）に変えて製造した。（なお、イオン交換水の量は適宜変更した）エマルションIIIは、固形分濃度32%、平均粒子径5.52 $\mu$ mであった。

#### 【0078】

##### <物性測定方法>

##### （1）固形分濃度

エマルション中の固形分濃度は、赤外水分計（Kett、Infrared Moisture Determination Balance、FD-240）にて、150℃、20分間加熱条件で測定した。

#### 【0079】

##### （2）平均粒子径の測定方法

エマルション中の分散粒子の平均粒子径は、レーザ回析／散乱式粒度分布測定装置LA-910（（株）堀場製作所製）にて測定した。平均粒子径はメジアン径を用いた。

#### 【0080】

##### （3）窒素含量の測定方法

JIS K 8001法に従い、カチオン性ポリマーの窒素含量を求めた。

#### 【0081】

##### （4）粘度の測定方法

カチオン性ポリマーの粘度（7質量%）は、B型粘度計（60rpm、50℃）を用いて測定した。ローターは、測定粘度により適宜選択した。

#### 【0082】

##### <実施例>

上記エマルションからなる紙質向上剤を用いて、下記パルプ原料により抄紙した場合の剛度と嵩高性の向上を評価した。結果を表1に示す。本発明の紙質向上剤は、比較的少ないカチオン系ポリマーの使用量でも、紙質向上効果が得られる。

#### 【0083】

[パルプ原料]

パルプ原料としては、LBKP（広葉樹晒パルプ）を、25℃で叩解機にて離解、叩解して1%のLBKPスラリーとしたヴァージンパルプを用いた。このもののカナダ標準濾水度（JIS P 8121）は410mlであった。

#### 【0084】

##### 〔抄紙方法〕

ヴァージンパルプスラリーを抄紙後のパルプシートのパルプ坪量が $70\text{ g/m}^2 \pm 1\text{ g/m}^2$ になるように量り取り、次いで表1に示すように、本発明の実施例又は比較例の内添用紙質向上剤をパルプ100部当たり有効分で0.5%～5%内添し、角型タツピ抄紙機にて80メッシュワイヤー（面積 $625\text{ cm}^2$ ）で抄紙し、パルプシートを得た。抄紙後のシートは、 $3.5\text{ kg/cm}^2$ で5分間プレス機にてプレスし、鏡面ドライヤーを用い105℃で2分間乾燥した。乾燥されたパルプシートを23℃、湿度50%の条件で1日間調湿してから紙の緊度、クラーク剛度を以下の方法で測定した。抄紙は各5枚、測定値は10回／紙1枚の平均値である。

#### 【0085】

##### 〔評価項目・方法〕

###### ・剛度向上率

紙質向上剤を内添した紙と無添加の紙について、それぞれクラーク剛度（JIS P 8143法による）を求め、下式にて算出する。

剛度向上率（%）＝（紙質向上剤を内添した紙のクラーク剛度／紙質向上剤無添加紙のクラーク剛度－1）×100

###### ・嵩高性向上率

緊度（JIS P 8118による）を求め、下式にて算出する。

嵩高性向上率（%）＝（1／紙質向上剤を内添した紙の緊度－1／紙質向上剤無添加紙の緊度）／（1／紙質向上剤無添加紙の緊度）×100

#### 【0086】



【表1】

	カチオン性ホリマー(1)			ホリマー粒子(2)		エマルジョン				抄紙性能		
	種類	窒素含量 (%)	粘度 (mPa·s)	モノマー組成 <sup>(1)</sup>	Tg (°C)	No.	(1)の添加量 <sup>(2)</sup> (%)	固形分濃度 (%)	平均粒子径 (μm)	内添量 (%)	剛度向上率 (%)	嵩高性向上率 (%)
実施例	1 PVA C-118	0.3	67	酢酸ビニル 100%	32	I	17.5	36.3	5.68	0.5	2.7	0.84
	2 PVA C-118	0.3	67	酢酸ビニル 100%	32	I	17.5	36.3	5.68	5	6.9	2.67
比較例	1	—	—	酢酸ビニル 94.9% メタクリル酸 2.32% DMAAm 2.78%	36	II	—	17.7	1.85	5	-2.4	-0.06
	2 PVA M-115	—	15	スチレン 95% GMAC 5%	—	III	15	32	5.52	0.5	-5.6	1.45
	3 PVA M-115	—	15	スチレン 95% GMAC 5%	—	III	15	32	5.52	5	-11.2	1.33

## 【0087】

(注)

- 1) : DMAAmはジメチルアクリルアミド、GMACはメタクリル酸ヒドロキシプロピルメチルアンモニウムクロライドである。
- 2) : 添加量は、ポリマー粒子のモノマー組成におけるビニルモノマーに対する質量%

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 パルプシートの紙質を顕著に向上させる内添用添加剤を提供する。

【解決手段】 水溶液（7 質量％）粘度が  $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （ $50^\circ\text{C}$ ）以上であり、窒素含量が 1.0 質量％以下である合成系カチオン性ポリマーと、ビニルモノマー由来の構成単位を有する  $T_g$  が  $90^\circ\text{C}$  以下であるポリマー粒子とを含有するポリマーエマルションからなる内添用紙質向上剤。

【選択図】 なし

特願 2002-252659

出願人履歴情報

識別番号

[000000918]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

氏 名

花王株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**